

(corr.) als wasserhelles, aber an Luft und Licht sich leicht etwas färbendes Oel über, welches beim Abkühlen in glänzenden, schneeweissen Blättchen erstarrt. Die so gereinigte Base schmilzt bei etwa 7°; es wird aber vielleicht möglich sein, durch Ausfrieren bei Winterkälte ein noch etwas höher schmelzendes Product zu erhalten.

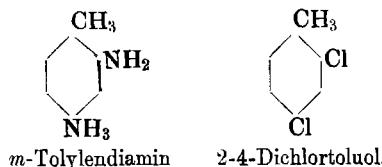
Halle a/S., den 14. August 1891.

448. Hugo Erdmann: Darstellung von 2-4-Dichlortoluol und von 8-4-Dichlortoluol.

(Eingegangen am 15. August.)



Das 2-4-Dichlortoluol ist von Lellmann und Klotz¹⁾ auf sehr umständlichem Wege hergestellt worden. Seit Sandmeyer seine vorzügliche Methode²⁾ auch auf Diamine angewandt hatte³⁾, lag es aber sehr nahe, das *m*-Tolyldiamin, welches im grossen Maassstabe für die Farbenindustrie fabricirt wird, als Ausgangsmaterial für Darstellung von 2-4-Dichlortoluol zu benutzen:



Ein ganz quantitativer Verlauf der Reaction war freilich nicht zu erwarten, da *m*-Tolyldiamin nicht diazotirbar ist und man daher zu der weniger empfehlenswerthen Modification der Sandmeyerschen Methode greifen muss⁴⁾. Aber etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Dichlortoluol lässt sich in der That erhalten. Wenn man bedenkt, wie ausserordentlich empfindlich die Diamine gegen

¹⁾ Ann. Chem. 231, 314.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1633.

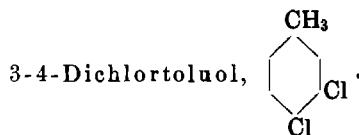
³⁾ Diese Berichte XVII, 2652.

⁴⁾ Sandmeyer, diese Berichte XXIII, 1881.

salpetrige Säure sind, wird man dieses Resultat als ein recht befriedigendes bezeichnen müssen.

200 g Kupferchlorid werden in einem Liter Salzsäure (spec. Gewicht 1.175) gelöst und mit 150 g Kupferspähnen bis zur Entfärbung gekocht. Dann löst man 1 kg salzaures Metatolylen diamin¹⁾ in 1 L Wasser unter Zusatz von 1 L Salzsäure, giebt beide Lösungen zusammen in einen grossen irdenen Topf und lässt in das heisse Gemisch etwa 9 L einer 10 prozentigen Natriumnitritlösung im dünnen Strahle unter beständigem Umrühren solange einlaufen, als das Nitrit noch unter kräftiger Stickstoffentwicklung verbraucht wird. Beim Stehen setzt sich das Dichlortoluol als schweres schwarzes Oel zu Boden, welches nach dem Abheben der überstehenden Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt wird. Das übergehende Rohproduct enthält noch phenolartige Körper und ist von Azoverbindungen roth gefärbt. Man wäscht dasselbe mit Natronlauge, trocknet mit festem Aetzkali unter Erwärmen und destillirt. Sollte das Destillat noch eine gelbliche Farbe besitzen, so muss es nochmals mit Aetzkali behandelt werden. Bei einer zweiten Destillation geht dann das Dichlortoluol vollständig wasserhell bei 196—197.5° über.

Aus einem Kilogramm *m*-Tolylendiamin wurden ohne besondere Vorsichtsmaassregeln direct 370 g reines, innerhalb 1½° siedendes Dichlortoluol erhalten. Das sind 45 pCt der theoretischen Ausbente.



Durch die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte bequeme Methode zur Herstellung des *m*-Chlor-*p*-toluidins ist auch das 3-4-Dichlortoluol ein leicht zugänglicher Körper geworden. Bereits Leemann und Klotz²⁾ haben die Umwandlung der gechlorten Base in das Dichlortoluol ausgeführt. Es sei daher hier nur bemerkt, dass sich das rohe salzaure *m*-Chlor-*p*-toluidin, von welchem man nach meiner Vorschrift (siehe vorhergehende Abhandlung S. 2768) etwa 750 g aus einem Kilogramm technischen *p*-Toluidins erhält, zur Diazotirung und zum Umsatz mit Kupferchlorür sehr gut eignet. Die Reinigung des 3-4-Dichlortoluols geschieht wie bei dem 2-4-Dichlortoluol. Bei der ersten Darstellung wurden aus den 750 g rohen Hydrochlorats 320 g 3-4-Dichlortoluol erhalten; dies ist nach den

¹⁾ Das technische Salz, wie es A. Gerber & Co. in Basel zu sehr billigem Preise liefert, ist zu diesem Zwecke direct brauchbar.

²⁾ Ann. Chem. 231, 312.

späteren Erfahrungen als eine Minimalausbeute zu betrachten, die sich wohl noch erheblich erhöhen lässt.

Bei der Ausarbeitung der soeben beschriebenen Methoden hat mich Hr. Dr. Schwechten eifrig unterstützt. Zur Darstellung der reinen Dichlorbenzaldehyde¹⁾ fanden die so gewonnenen Producte Anwendung.

Halle a. S., den 14. August 1891.

449. Hugo Erdmann: Nitrirung von Zimmtsäure und Phenylmethacrylsäure in der Seitenkette.

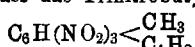
(Eingegangen am 15. August.)

Durch die Entdeckung und technische Verwerthung eines moschusduftenden Trinitroproducts aus *i*-Butyl-*m*-toluol²⁾ haben die in der Seitenkette nitrirten Benzolderivate, welche fast alle durch intensive Wirkung auf die Geruchsorgane ausgezeichnet sind, so sehr an Interesse gewonnen, dass wohl auch eine Notiz über einige schon vor Jahren angestellte Versuche am Platze sein dürfte, die ich seinerzeit wegen des allerdings wenig glatten Verlaufs der Reactionen nicht veröffentlicht habe.

Als ich bei der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf Phenylisocrotonsäure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ Phenylnitroäthylen $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NO_2$ in nicht unbedeutender Menge erhalten hatte³⁾, vermutete ich, dass sich auch die Zimmtsäure werde direct in der Seitenkette nitriren lassen. Es liess sich erwarten, dass eine α -Nitrozimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot COOH$, analog der von Friedländer und Mähly⁴⁾ als *p*- α -Dinitrozimmtsäure, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot COOH$, angesprochenen Verbindung schon bei niedriger Temperatur Kohlensäure abspalten werde. Das Product musste dann Phenylnitroäthylen sein.

¹⁾ Erdmann und Schwechten, Ann. Chem. 260, 67 ff.

²⁾ A. Baur, diese Berichte XXII, Ref. 363; Chemiker-Zeitung 1890, 1093. — Baur nimmt an, dass das Trinitrobutyltoluol der Formel



entspricht. Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass in diesem Körper der Methinwasserstoff des Isobutyls durch Nitroyl ersetzt ist.

³⁾ Diese Berichte XVII, 412.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 850.